

POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2001302845

Publication date: 2001-10-31

Inventor: NISHIMURA TORU; SAITO MAKIKO; KOBAYASHI KAZUHIKO

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- **international:** C08G69/02; C08J5/00; C08K3/34; C08L7/00;
C08G69/00; C08J5/00; C08K3/00; C08L7/00; (IPC1-7):
C08L7/00; C08G69/02; C08J5/00; C08K3/34

- **european:**

Application number: JP20000120057 20000420

Priority number(s): JP20000120057 20000420

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001302845

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide resin composition having a feature that the composition and a molded product made thereof are excellent in surface glossiness and also capable of being molded in a short molding cycle in injection molding, and to provide a molded product.

SOLUTION: This polyamide resin composition comprising (a) a polyamide and (b) an expansive layered silicate features that (a) the polyamide comprises an amorphous or low crystallinity polyamide and preferably contains hexamethylene isophthalamide unit of 5-30 wt.% and (b) the expansive layered silicate is contained in an amount of 0.1-20 wt.% based on the weight of the polyamide resin composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-302845

(P2001-302845A)

(43)公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

C 0 8 L 7/00
C 0 8 G 69/02
C 0 8 J 5/00
C 0 8 K 3/34

CFG

F I

テ-マコ-ト(参考)

C 0 8 L 7/00 4 F 0 7 1
C 0 8 G 69/02 4 J 0 0 1
C 0 8 J 5/00 C F G 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願2000-120057(P2000-120057)

(22)出願日

平成12年4月20日 (2000.4.20)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 西村 透

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 斎藤 真希子

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 小林 和彦

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】表面光沢性に優れるという特徴を有し、さらに射出成形時の成形サイクルが短いポリアミド樹脂組成物とそれからなる成形品を提供する。

【解決手段】(a)ポリアミドと(b)膨潤性層状珪酸塩からなるポリアミド樹脂組成物であって、(a)ポリアミドが非晶性あるいは低結晶性ポリアミドを含有し、好ましくはヘキサメチレンイソフタルアミド単位を5~30重量%含むポリアミドであり、(b)膨潤性層状珪酸塩が該ポリアミド樹脂組成物の0.1~2.0重量%であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕(a) ポリアミドと(b) 膨潤性層状珪酸塩からなるポリアミド樹脂組成物であって、(a) ポリアミドが非晶性あるいは低結晶性ポリアミドを含有し、(b) 膨潤性層状珪酸塩が無機灰分量として該ポリアミド樹脂組成物の0.1～20重量%であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

〔請求項2〕(a) ポリアミドが主鎖中に芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドの少なくとも一種を構成成分として含むものであることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項3〕(a) 芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドがヘキサメチレンイソフタルアミド単位を3～30重量%含むポリアミドであることを特徴とする請求項2記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項4〕(a) 芳香族あるいは脂環構造単位を有するポリアミドがヘキサメチレンイソフタルアミド単位3～30重量%とヘキサメチレンアジパミド単位70～97重量%を含む共重合ポリアミドであることを特徴とする請求項2または3記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項5〕(a) 芳香族あるいは脂環構造単位を有するポリアミドがヘキサメチレンイソフタルアミド単位3～30重量%とヘキサメチレンアジパミド単位60～96重量%とカブロアミド単位1～10重量%を含む共重合ポリアミドであることを特徴とする請求項2または3記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項6〕(b) 膨潤性層状珪酸塩が層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1～5いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項7〕(b) 膨潤性層状珪酸塩が層間に存在する交換性陽イオンが4級有機アンモニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1～6いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項8〕(b) 膨潤性層状珪酸塩がポリアミド樹脂組成物中に単層レベルで分散していることを特徴とする請求項1～7いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

〔請求項9〕請求項1～8いずれか記載のポリアミド樹脂組成物100重量部に対しさらに(c) 充填材5～20重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物。

〔請求項10〕請求項1～9いずれか記載のポリアミド樹脂組成物を射出成形してなるポリアミド樹脂成形品。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は、ポリアミド樹脂組成物およびその成形品に関するものである。さらに詳しくは、剛性と表面外観に優れ、かつ、高温金型を必要とせず、短い成形サイクルでも成形可能な優れた成形性を有するポリアミド樹脂組成物およびその成形品に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕近年、ポリアミド樹脂に要求される特性は多様化しており、これに応える技術の一つとして、非晶性あるいは低結晶性の特性を有するポリアミド樹脂が検討されている。非晶性あるいは低結晶性のポリアミドとしては、ポリマー主鎖に芳香環や脂環構造単位を有するポリアミドなどが提案されており、このなかで、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位を含有するポリアミドは、吸水による強度・剛性の低下を改良し、表面外観・表面光沢に優れる材料として検討されている。特開平6-73288号公報には、特定の割合のヘキサメチレンアジパミド単位とヘキサメチレンイソフタルアミド単位とからなる共重合ポリアミドと無機充填材からなるポリアミド樹脂組成物が、強度・剛性および表面光沢性に優れることが開示されている。

〔0003〕しかしながら、これらの非晶性あるいは低結晶性ポリアミドは成形性の面で満足できるものではなかった。すなわち、非晶性あるいは低結晶性ポリアミド樹脂あるいは該ポリアミド樹脂と無機充填材からなる組成物を射出成形する場合は、通常のナイロン6や66よりも冷却時間を著しく長くしなければ成形品を得ることができなかった。このため、成形サイクルが長くなり、単位時間に成形できる成形品の数が限られてしまうという問題を生じていた。

〔0004〕

〔発明が解決しようとする課題〕そこで、本発明は非晶性あるいは低結晶性で吸水時の強度・剛性の保持や表面光沢性に優れるという特徴を保持しながら、さらに射出成形時の成形サイクルが短いポリアミド樹脂組成物とそれからなる成形品を提供することを課題とする。

〔0005〕

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、非晶性あるいは低結晶性ポリアミドに膨潤性層状珪酸塩を配合することにより課題を解決できることを見出し本発明に至った。

〔0006〕すなわち本発明は、(1) (a) ポリアミドと(b) 膨潤性層状珪酸塩からなるポリアミド樹脂組成物であって、(a) ポリアミドが非晶性あるいは低結晶性ポリアミドを含有し、(b) 膨潤性層状珪酸塩が無機灰分量として該ポリアミド樹脂組成物の0.1～20重量%であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、(2) (a) ポリアミドが主鎖中に芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドの少なくとも一種を構成成分として含むものであることを特徴とする(1)記載のポリアミド樹脂組成物、(3) (a) 芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドがヘキサメチレンイソフタルアミド単位を3～30重量%含むポリアミドであることを特徴とする(1)または(2)記載のポリアミド樹脂組成物、(4) (a) 芳香環あるいは脂環構造単位

を有するポリアミドがヘキサメチレンイソフタルアミド単位3～30重量%とヘキサメチレンアジパミド単位70～97重量%を含む共重合ポリアミドであることを特徴とする(1)～(3)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(5)(a)芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドがヘキサメチレンイソフタルアミド単位3～30重量%とヘキサメチレンアジパミド単位60～96重量%とカブロアミド単位1～10重量%を含む共重合ポリアミドであることを特徴とする(1)～(3)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(6)(b)膨潤性層状珪酸塩が層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩であることを特徴とする(1)～(5)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(7)(b)膨潤性層状珪酸塩が層間に存在する交換性陽イオンが4級有機アンモニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩であることを特徴とする(1)～(6)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(8)(b)膨潤性層状珪酸塩がポリアミド樹脂組成物中に単層レベルで分散していることを特徴とする(1)～(7)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(9)(1)～(8)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物100重量部に対しさらに(c)充填材5～200重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物、(10)(1)～(9)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物を射出成形してなるポリアミド樹脂成形品、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(a)ポリアミドは非晶性あるいは低結晶性ポリアミドを含有するポリアミドである。ここで非晶性ポリアミドとは、指差走査熱量計(DSC)で昇温速度10°C/分で測定した結晶融解熱量が4J/g未満のポリアミドのことであり、低結晶性ポリアミドとは、指差走査熱量計で昇温および降温速度10°C/分で測定した融点(Tm)と降温時の結晶化温度(Tc)の差(Tm-Tc)が40°C以上であるポリアミドのことである。非晶性あるいは低結晶性のポリアミドの種類は限定されず、任意のアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を原料とするポリアミドを用いることができる。その原料の代表例としては、6-アミノカブロン酸、1,1-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカノン酸、バラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カブロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメレンジアミン、2-メチルペントタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)ブロバン、ビス(アミノプロピル)ビペラジン、アミノエチルビペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられる。これらのなかでも、テレフタル酸、イソフタル酸、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンなど芳香環や脂環構造を有する化合物を原料成分として含むポリアミドが好ましい。

【0008】本発明において、とくに有用な非結晶性あるいは低結晶性ポリアミド樹脂は、主鎖中に芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドであり、その具体的な例としてはポリメタキシリレンジアミド(ナイロンMXD6)、ポリカブロアミド/テレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリドデカンアミド/テレフタルアミドコポリマー(ナイロン12/6T)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/61)、ポリカブロアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6/61)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/61)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン66/61/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリヘキサメチレンジアミドコポリマー(ナイロン6T/61/66)などが挙げられる。

【0009】これらの中でもとりわけ好ましいものとして、ナイロン66/61、ナイロン66/61/6などを挙げることができる。

【0010】これらのポリアミド樹脂を成形性、耐熱性、韌性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。また、本発明のポリアミドは非晶性あるいは低結晶性ポリアミドを含有していれば良く、結晶性のポリアミド、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン66/6Tなどと混合したポリアミ

ドを用いても良い。この場合、全ポリアミド成分中における非晶性あるいは低結晶性ポリアミドの割合は20重量%以上が好ましく、より好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

【0011】これらポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がないが、1%の濃硫酸溶液中、25°Cで測定した相対粘度が、1.5~5.0の範囲、特に2.0~4.0の範囲のものが好ましい。

【0012】本発明の(a)芳香環あるいは脂環構造を有するポリアミドはヘキサメチレンイソフタルアミド単位を3~30重量%含むことが好ましく、さらに10~20重量%含むことがより好ましい。ここで、本発明のポリアミドが2種以上のポリアミドの混合物からなる場合でも、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位が2種以上のポリアミドの混合物中で3~30重量%、好ましくは10~20重量%含んでいればよい。より好ましいポリアミドはヘキサメチレンイソフタルアミド単位3~30重量%とヘキサメチレンアジパミド単位70~97重量%を含む共重合ポリアミドであり、さらに好ましいポリアミドはヘキサメチレンイソフタルアミド単位3~30重量%とヘキサメチレンアジパミド単位60~96重量%とカブロアミド単位1~10重量%からなる共重合ポリアミドである。

【0013】本発明において(b)成分として使用される膨潤性層状珪酸塩とはアルミニウム、マグネシウム、リチウム等の金属を含む8面体シートの上下に珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持つものであり、通常、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有している。

【0014】その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5μm、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2~3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。

【0015】層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、矽酸ジルコニアム、矽酸チタニアムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性雲母が好ましく、特にモンモリロナイトが最も好ましい。

【0016】本発明においては層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を

用いることが好ましい。

【0017】有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。

【0018】1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【0019】2級アンモニウムイオンとしてはメチルデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0020】3級アンモニウムイオンとしてはジメチルデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0021】4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0022】また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、α-ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジシン、ビリジン、ビペリジン、6-アミンカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【0023】これらのアンモニウムイオンの中でも、好ましいものは4級アンモニウムイオンであり、例えばトリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、12-アミノドデカン酸から誘導されるアンモニウムイオンなどが挙げられ、特にトリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムが最も好ましい。

【0024】本発明において層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造す

ことができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0025】本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4～2.0当量の範囲であるが、0.8～1.2当量であることが好ましい。

【0026】また、これら層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤を予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのが挙げられる。

【0027】特に好ましいのは、有機シラン系化合物であり、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 β -（3,4-エボキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカブトプロビルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロビルトリエトキシシランなどのメルカブト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロビルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロビルトリメトキシシラン、 γ -（2-ウレイドエチル）アミノプロビルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロビルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロビルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロビルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロビルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロビルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロビルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロビルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。

【0028】これらカップリング剤での層状珪酸塩の処

理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法か、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中で層状珪酸塩を攪拌しながらカップリング剤溶液を滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法のどれを用いても良い。層状珪酸塩をカップリング剤で処理する場合には、カップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、カップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、カップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、本発明の組成物を層状珪酸塩とポリアミド樹脂を溶融混練して製造する際には予め層状珪酸塩のカップリング剤による処理を行わずに、層状珪酸塩とポリアミド樹脂を溶融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

【0029】層状珪酸塩の有機オニウムイオンによる処理とカップリング剤による処理の順序にも特に制限はないが、まず有機オニウムイオンで処理した後、カップリング剤処理をすることが好ましい。

【0030】本発明において（b）膨潤性層状珪酸塩の含有量は本発明のポリアミド樹脂組成物中の無機灰分量として0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1～10重量%となる範囲である。灰分量が少なすぎると成形性改良効果が小さく、灰分量が多すぎると韌性が低下する場合がある。無機灰分量はポリアミド樹脂組成物2gを600°Cの電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

【0031】本発明のポリアミド樹脂組成物においては、マトリックスであるポリアミド樹脂中に層状珪酸塩が単層のレベルで均一に分散していることが好ましい。単層のレベルで均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が単層～10層程度の状態で、二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることを言う。この状態はポリアミド樹脂組成物から切片を切削しこれを電子顕微鏡で観察することによって確認できる。

【0032】本発明では、（a）ポリアミドと（b）膨潤性の層状珪酸塩を配合する際に、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体を併用しても良い。カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、またはこれら置換オレフィン化合物の重合体などが挙げられる。なお、オレフィン

化合物の重合体にはスチレン、イソブチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなど、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物以外のオレフィンが本発明の効果を損なわない範囲で共重合されても差し支えないが、実質的にカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物の重合体からなることが好ましい。オレフィン化合物の重合度は2～100が好ましく、2～50がより好ましく、さらに2～20が最も好ましい。これらの中で、無水マレイン酸、ボリ無水マレイン酸が最も好ましく用いられる。ボリ無水マレイン酸としては、例えば *J. Macromol. Sci.-Rev. S. Macromol. Chem.*, C13(2), 235(1975)等に記載のものを用いることができる。

【0033】これらカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体の添加量は(a)ボリアミド100重量部に対して0.05～10重量部が好ましく、さらに0.1～5重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～3重量部である。

【0034】本発明のボリアミド樹脂組成物にはさらに強度・剛性を付与する目的で(c)充填材を配合することができる。充填材としては無機、有機のいずれでも良く、また形状に関しても、板状、棒状、球状などの非繊維状や繊維状または針状など制限はない。充填材の具体例としてはガラス繊維、PAN系やビッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維やアルミニウム繊維などの金属繊維、芳香族ボリアミド繊維、ポリフェニレンスルフィド繊維、液晶ポリエチル繊維などの有機繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどのウィスカー、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、バイロフィライト、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイドなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスピーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの充填材が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填材を2種類以上併用することも可能である。

【0035】また、これら充填材は反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。かかるカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0036】これら充填材の配合量はボリアミド樹脂組成物100重量部に対し5～200重量部、好ましくは

10～150重量部、より好ましくは20～120重量部である。

【0037】本発明のボリアミド樹脂組成物に長期耐熱性を向上させるために銅化合物が好ましく用いられる。銅化合物の具体的な例としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカブトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどの錯化合物などが挙げられる。なかでも1箇の銅化合物とりわけ1箇のハロゲン化銅化合物が好ましく、酢酸第1銅、ヨウ化第1銅などを特に好適な銅化合物として例示できる。銅化合物の添加量は、通常ボリアミド樹脂100重量部に対して0.01～2重量部であることが好ましく、さらに0.015～1重量部の範囲であることが好ましい。添加量が多すぎると溶融成形時に金属銅の遊離が起こり、着色により製品の価値を減ずることになる。本発明では銅化合物と併用する形でハロゲン化アルカリを添加することも可能である。このハロゲン化アルカリ化合物の例としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを挙げることができ、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが特に好ましい。

【0038】本発明のボリアミド樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤(ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等)、耐候剤(レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等)、離型剤及び滑剤(モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等)、顔料(硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック、メタリック顔料等)、染料(ニグロシン等)、結晶核剤(タルク、シリカ、カオリン、クレー等)、可塑剤(p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等)、帯電防止剤(アルキルカルボン酸型アミオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等)、難燃剤(例えば、赤磷、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化PPO、臭素化PC、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等)、他の重合体(ポリエチル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスル

フォン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBS、SEBS、各種エラストマー等)を添加することができる。

【0039】本発明のポリアミド樹脂組成物を得る方法については、制限はなく、ポリアミドの重合時に(b)層状珪酸塩を存在せしめて得てもよいが、(a)ポリアミド樹脂と(b)層状珪酸塩を溶融混練して得る方法が好適である。この際、(a)ポリアミド樹脂と(b)層状珪酸塩を溶融混練する方法には特に制限はなく、ポリアミド樹脂の溶融状態下で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が作業効率の面から好ましい。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。また、溶融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ポント口を設けることも好んで用いられる。二軸押出機を用いる場合には、(a)ポリアミド樹脂と(b)層状珪酸塩をあらかじめブレンダー等で混合しておき、それを押出機のフィード口から供給する方法や、(a)成分を押出機の上流側のフィード口から供給し、(b)成分を下流側のフィード口から供給する方法など供給の方法にも特に制限はない。押出機のスクリューアレンジにも特に制限はないが、層状珪酸塩を単層レベルに分散させるために、ニーディングゾーンを設けることが好ましい。

【0040】また、(a)ポリアミド樹脂の一部と(b)層状珪酸塩と溶融混練しマスター パッチを製造した後、ポリアミド樹脂の残部と再度溶融混練する方法も層状珪酸塩を分散させるために好んで用いられる。

【0041】また、必要に応じ(c)充填材を配合する場合には、(a)ポリアミド樹脂と(b)層状珪酸塩からなる組成物を調製した後に(c)充填材を溶融混練で配合する方法や、(a)ポリアミド樹脂と(b)層状珪酸塩と(c)充填材をドライブレンドした後、溶融混練する方法や、(a)ポリアミド樹脂と(b)層状珪酸塩を溶融混練している最中に(c)充填材を添加する方法などが挙げられる。

【0042】本発明のポリアミド樹脂組成物は射出成形、押出成形、吹き込み成形など公知の成形方法で成形品とすることができます。とくに本発明のポリアミド樹脂組成物の優れた成形性は射出成形の場合に最も有効に発現する。本発明の成形品を切削加工や各種溶着などで後加工することも可能である。

【0043】本発明のポリアミド樹脂組成物は成形性、とくに射出成形時のバイサイクル性に優れ、得られた成形品は高強度・高剛性であり、表面外観に優れているので例えば、ホイールキャップ、バンパー、フェンダー、ドアアウターパネル、サイドシルカバー、ルーフフレール、ドアミラーステー、テールゲートなどの自動車外装

部品、エンジンカバー、シリンドーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、ラジエタータンク、インテークマニホールド、パイプ類、タンク類などの自動車アンダーフード部品、各種ギヤ、事務機器部品、建材、電気・電子部品、情報通信機器筐体、家具用部品などの各種用途に有用である。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の骨子は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0045】評価項目と測定方法

成形性: 箱形成形品(長さ100mm×幅60mm×高さ25mm、厚さ2mm)をシリンドラ温度250°C、金型温度80°Cで射出成形し、変形せずに成形できる最短の冷却時間を求めた。

【0046】表面外観: 80×80×3(mm)の鏡面磨き角板(フィルムゲート)を射出成形し、得られた角板の表面で蛍光灯の反射像の鮮明度を肉眼観察し、外観性の指標とした。

◎: 蛍光灯の反射像がかなり明瞭に観察される。

○: 蛍光灯の反射像がやや不鮮明ながらも観察される。

△: 蛍光灯の反射像が観察できるがかなり不明瞭である。

×: 蛍光灯の反射像が観察できない。

【0047】引張試験: 厚さ1/8"のASTM 1号ダンベル試験片を用い、ASTM D638に準じて評価した。

【0048】曲げ試験: 1/2"×5"×1/4"の棒状試験片を用い、ASTM D790に準じて評価した。

【0049】衝撃試験: 1/8"厚のアイソット衝撃試験片(ノッチ付き)を用い、ASTM D256に準じて評価した。

【0050】参考例1(共重合ポリアミドの製造)

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩7.6重量部、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル塩1.6重量部、およびεカブロラクタム8重量部を重合缶に投入し、さらに投入した全原料と同量の純水を加え、重合缶内を充分窒素置換した後、攪拌しながら加温を開始した。缶内圧力は最大2.0MPaに調節しながら最終到達温度は270°Cとした。水浴中に吐出したポリマーをストランドカッタでペレタイズした。得られた共重合ポリアミド(a)の濃硫酸中、25°C、濃度1%で測定した相対溶液粘度は2.30であった。指差走査熱量計で測定したTmは231°C、Tcは176°Cであり(Tm-Tc)は55°Cであった。

【0051】参考例2(有機化層状珪酸塩の製造)

Na型モンモリロナイト(クニミネ工業:クニビアF、陽イオン交換容量1.20m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチ

ルオクタデシルアンモニウムクロライド5.1g(陽イオン交換容量と等量)を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿を濾別した後、温水で洗浄した。この洗浄と濾別の操作を3回行い、得られた固体を80°Cで真空乾燥して乾燥した有機化層状珪酸塩(b-1)を得た。得られた有機化層状珪酸塩の無機灰分量を測定したところ、6.8重量%であった。なお、無機灰分量の測定は有機化層状珪酸塩0.1gを600°Cの電気炉で3時間灰化して求めた値である。

【0052】参考例3(有機化層状珪酸塩の製造)

参考例2と同じNa型モンモリロナイト100gとトリオクチルメチルアンモニウムクロライド4.8g(陽イオン交換容量と等量)を原料として、参考例2と同様にして有機化層状珪酸塩(b-2)を得た。得られた有機化層状珪酸塩の無機灰分量は6.7重量%であった。

実施例1

参考例1で得られたポリアミド(a-1)を98.2重量部、参考例2で得られた有機化層状珪酸塩(b-1)1.8重量部を配合し、タンブラー・ミキサーでプレブレンドした後、シリンダ温度を250°Cに設定したTEX-30型二軸押出機(日本製鋼所)で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、80°Cで10時間真空乾燥し、シリンダ温度250°C、金型温度80°Cで射出成形を行い、試験片を得た。成形性評価用の箱形成形品を変形せずに得るために必要な冷却時間は20秒であった。その他の特性の評価結果を表1に示した。

【0053】実施例2~4

参考例1~4で得られた各原料を表1の配合割合で用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、特性*30

*評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】実施例4

参考例1で得られたポリアミド(a-1)、参考例2で得られた有機化層状珪酸塩(b-1)、およびタルク(富士タルク: LMS-300)を表1に示した組成で配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、特性評価を行った。結果を表1に示す。

【0055】実施例5

参考例1で得られたポリアミド(a-1)、参考例2で得られた有機化層状珪酸塩(b-1)、およびGF(直径13μmのチョップドガラス)を表1に示した組成で配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、特性評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】実施例6

ポリアミドとして参考例1で得られたポリアミド(a-1)と結晶性のポリアミドである相対粘度2.70のナイロン6を重量比1/1で用いる以外は、実施例5と同様にして樹脂組成物を得、特性評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】比較例1

参考例1で得られたポリアミド(a-1)を実施例1と同様に射出成形した。良好な射出成形品を得るために7.5秒の冷却時間が必要であった。結果を表2に示す。

【0058】比較例2~5

実施例と同じ原料を用い、表2に示した組成で配合し、実施例1と同様に樹脂組成物を得、特性評価を行った。結果を表2に示す。

【0059】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(a) ポリアミド	a-1	98.2	95.6	98.2	82.1	65.6
(b) 層状珪酸塩	b-1	1.8	4.4	—	2.9	4.4
	b-2 (灰分)	— (1.2)	— (3.0)	1.8 (1.2)	— (2.0)	— (3.0)
(c) 充填材	タルク	—	—	—	15	—
	GF	—	—	—	—	30
成形性	sec	20	15	20	10	10
表面外観		◎	◎	◎	◎	◎
引張強さ	MPa	9.1	8.8	8.8	6.7	1.71
曲げ強度	MPa	11.9	12.2	11.7	9.8	2.45
曲げ弾性率	GPa	3.3	3.9	3.2	5.6	12.0

【表2】

【0060】

表2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a) ポリアミド	a-1	100	97	85	70
(b) 層状硅酸塩 (灰分)	b-1	-	-	-	-
(c) 充填材	タルク GF	- -	3.0 -	15 -	- 30
成形性	s e c	7.5	4.0	3.5	3.0
表面外観		◎	◎	◎	◎
引張強さ	MPa	8.5	8.6	8.4	18.5
曲げ強度	MPa	11.8	11.8	11.9	24.5
曲げ弾性率	GPa	2.8	3.1	5.3	8.5

【0061】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂組成物は成形性に優れ、得られる成形品は高強度、高剛性であり、表面外観に優れるので、射出成形用材料として、自動車・車両関係部品、電気・電子関連部品、建材、包装材、日用雑貨などの各種用途に適している。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA54 AB26 AF14 AH03 AH04
AH11 AH12 BA01 BB05 BB06
BC07
4J001 DA01 DB04 DC14 DC15 EA02
EA06 EA08 EA12 EA14 EA16
EA17 EA27 EB03 EB08 EB09
EB36 EB37 EB55 EC03 EC07
EC08 EC09 EC43 EC47 EC48
EC65 EE18E EE27A EE44A
EE53A FB03 FB05 FC06
HA01 JA04 JA05 JA07 JA08
JB02 JB13 JB21 JB27
4J002 CL011 CL031 CL051 DJ006
FB096 FD010 FD020 FD060
FD080 FD090 FD100 FD130
FD160 FD170 GL00 GM02
GQ00